

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年 9月25日
Date of Application:

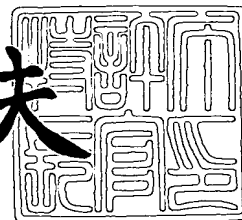
出願番号 特願2002-279680
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2002-279680]

出願人 日本特殊陶業株式会社
Applicant(s):

Hiroyuki NISHIYAMA, et al. Q77562
AMMONIA SENSOR
Filing Date: September 25, 2003
Abraham J. Rosner 202-293-7060
(1)

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

2003年 9月 3日
今井康夫



出証番号 出証特2003-3071918

【書類名】 特許願

【整理番号】 PK892NGK

【提出日】 平成14年 9月25日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G01N 27/00

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市長区瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号 日本特殊
陶業株式会社内

【氏名】 西山 寛幸

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市長区瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号 日本特殊
陶業株式会社内

【氏名】 柿元 志郎

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市長区瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号 日本特殊
陶業株式会社内

【氏名】 井上 隆治

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市長区瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号 日本特殊
陶業株式会社内

【氏名】 横井 等

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市長区瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号 日本特殊
陶業株式会社内

【氏名】 石田 昇

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市長区瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号 日本特殊
陶業株式会社内

【氏名】 大島 崇文

【発明者】**【住所又は居所】** 愛知県名古屋市瑞穂区白砂町 1 - 4 0**【氏名】** 服部 忠**【発明者】****【住所又は居所】** 愛知県名古屋市千種区春岡通 5 丁目 1 0 番地 千種春岡
シティハウス 3 0 2 号**【氏名】** 薩摩 篤**【特許出願人】****【識別番号】** 000004547**【氏名又は名称】** 日本特殊陶業株式会社**【代理人】****【識別番号】** 100082500**【弁理士】****【氏名又は名称】** 足立 勉**【電話番号】** 052-231-7835**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 007102**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 9902936**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 アンモニアセンサ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一対の電極及び該両電極と接した感応層を有する素子部を備えたアンモニアセンサにおいて、

前記感応層が、 ZrO_2 を主体とし、少なくともWを含むものであることを特徴とするアンモニアセンサ。

【請求項 2】 前記感応層における前記Wの含有量が、 WO_3 換算で1.5～30重量%であることを特徴とする請求項 1 に記載のアンモニアセンサ。

【請求項 3】 前記感応層の原料組成における前記Wの含有量が、 WO_3 換算で2～40重量%であることを特徴とする請求項 1 に記載のアンモニアセンサ。

【請求項 4】 前記感応層における前記 ZrO_2 の含有量が、70～98.5重量%であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のアンモニアセンサ。

【請求項 5】 前記感応層の原料組成における前記 ZrO_2 の含有量が、60～98重量%であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のアンモニアセンサ。

【請求項 6】 前記感応層を覆う保護層を備えたことを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載のアンモニアセンサ。

【請求項 7】 更に、前記素子部を加熱するヒータを備えたことを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載のアンモニアセンサ。

【請求項 8】 前記アンモニアセンサは、前記ヒータが埋設された絶縁基板と、該絶縁基板上に形成された一対の電極と、該一対の電極を被覆するように形成された感応層と、を備えたことを特徴とする請求項 7 に記載のアンモニアセンサ。

【請求項 9】 更に、素子温度を検出する素子温度検出手段と、前記素子温度が所定の温度範囲となるように前記ヒータを制御する温度制御手段と、

を備えたことを特徴とする請求項 7 又は 8 に記載のアンモニアセンサ。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】**【発明の属する技術分野】**

本発明は、被測定ガス中のアンモニア濃度を検出するアンモニアセンサに関する。この種のアンモニアセンサは、例えば内燃機関の排ガス中のアンモニア濃度を測定するために用いられ、特に、尿素を添加してNO_xを浄化するNO_x選択還元システムに好適に使用される。

【 0 0 0 2 】**【従来の技術】**

近年では、内燃機関から排出されるNO_xを浄化する研究が進んでおり、例えばSCR (Selective Catalytic Reduction) 触媒に尿素を添加することによりアンモニアを発生させ、そのアンモニアによりNO_xを還元して排ガスを浄化する技術 (NO_x選択還元システム) が開発されている。

【 0 0 0 3 】

この技術では、排出されるNO_xをアンモニアにより高効率で還元浄化するために、尿素の添加量を調節する必要があるので、アンモニア濃度を正確に測定する必要がある。

そのため、例えばWO₃を主体とし、貴金属を添加した感応層を用いたアンモニアセンサ (例えば特許文献1 参照) や、WO₃を主体としMoO₃を添加した感応層を用いたアンモニアセンサ (例えば特許文献2 参照) が開示されている。

【 0 0 0 4 】**【特許文献1】**

特開平5-87760号公報 (第2頁)

【特許文献2】

特開平10-19821号公報 (第2頁)

【 0 0 0 5 】**【発明が解決しようとする課題】**

しかしながら、前記特許文献1に記載のアンモニアセンサは、NO、NO₂に感度があり、尿素を添加して排ガス中のNO_xを還元浄化するNO_x選択還元システムに使用できないという問題がある。

【0006】

また、前記特許文献2に記載のアンモニアセンサでは、選択性は改善されているものの、選択性改善のために添加されている MoO_3 の融点が 795°C 、沸点が 1155°C と低いため、上述した NO_x 選択還元システムに使用するには、耐熱性に問題があり、排ガス中で使用することは困難である。

【0007】

本発明は、前記課題を解決するためになされたものであり、主として、アンモニアに対して感度が大きく、選択性が高く、耐熱性が高いアンモニアセンサを提供することを目的とする。

また、ガス温度が変化しても、測定精度が高いアンモニアセンサを提供することを目的とする。

【0008】**【課題を解決するための手段及び発明の効果】**

(1) 請求項1の発明は、一対の電極及び該両電極と接した感應層を有する素子部を備えたアンモニアセンサに関するものであり、本発明では、前記感應層が、 ZrO_2 を主体とし、少なくともWを含むものであることを特徴とする。

【0009】

本発明では、感應層は ZrO_2 を主体としているので、高い耐熱性を有している。また、感應層を ZrO_2 を主体とし、少なくともWを含む構成としたことにより、アンモニアに対して感度が大きく、しかも、アンモニア以外の例えば NO 、 NO_2 などの妨害ガスに対して感度が低く選択性が高いという効果が発現した。

【0010】

Wの存在形態とアンモニア検知メカニズムの関連は十分に明らかとなっていないが、Wは酸化物の状態で、 ZrO_2 粒子表面に化学的な結合をして存在していると考えられる。

(2) 請求項2の発明は、前記感應層における前記Wの含有量が、 WO_3 換算で1.5～30重量%であることを特徴とする。

【0011】

本発明は、Wの含有量の好ましい範囲を示したものである。つまり、Wの含有量がWO₃換算で1.5～30重量%であれば、アンモニアに対する高い感度が得られる。これに対し、Wの含有量がWO₃換算で30重量%を越える場合には、主成分であるZrO₂粒子の表面がWの酸化物で覆いつくされているため、それを越える量を添加しても、アンモニアに対する感度の改善は見られず、また、相対的にZrO₂量が減少するため、耐熱性の低下を招く。また、Wの含有量がWO₃換算で1.5重量%未満の場合には、アンモニアに対する感度が小さくなる。

【0012】

(3) 請求項3の発明は、前記感応層の原料組成における前記Wの含有量（添加量）が、WO₃換算で2～40重量%であることを特徴とする。

本発明は、Wの添加量（原料組成）の好ましい範囲を示したものである。つまり、Wの添加量がWO₃換算で2重量%以上であれば、アンモニアに対する高い感度が得られる。また、40重量%以下であれば、十分なZrO₂により、高い耐熱性を発揮することができる。

【0013】

(4) 請求項4の発明は、前記感応層における前記ZrO₂の含有量が、70～98.5重量%であることを特徴とする。

本発明は、ZrO₂の含有量の好ましい範囲を示したものである。つまり、ZrO₂の含有量が60重量%以上であれば、高い耐熱性を発揮することができる。また、98.5重量%以下であれば、Wが酸化物の状態で、ZrO₂粒子表面に化学的に結合して存在することにより、アンモニア感度が得られる。

【0014】

(5) 請求項5の発明では、前記感応層の原料組成における前記ZrO₂の含有量が、60～98重量%であることを特徴とする。

本発明は、ZrO₂の原料組成の好ましい範囲を示したものである。つまり、ZrO₂の原料組成が60重量%以上であれば、高い耐熱性を発揮することができる。また、98重量%以下であれば、Wが酸化物の状態で、ZrO₂粒子表面に化学的に結合して存在することにより、アンモニア感度が得られる。

【 0 0 1 5 】

(6) 請求項 6 の発明では、前記感應層を覆う保護層を備えたことを特徴とする。

本発明では、感應層の表面を、 NH_3 の通過が可能な（例えば多孔質の）保護層で覆っている。従って、例えば排ガス中のカーボン等のデポジットやリン、シリコン等の被毒物質が感應層に付着することを防止でき、感應層の劣化を抑制することができる。

【 0 0 1 6 】

尚、保護層を構成する材料としては、マグネシアアルミナスピネル、アルミナ、ジルコニア等が挙げられる。

(7) 請求項 7 の発明は、更に、前記素子部を加熱するヒータを備えたことを特徴とする。

【 0 0 1 7 】

本発明では、ヒータによって素子部を加熱することにより、素子部（特に感應層）の温度をアンモニアの検出に最適な温度とすることができる。これにより、アンモニアの測定精度や応答性等のセンサ性能が向上するという利点がある。

(8) 請求項 8 の発明では、前記アンモニアセンサは、前記ヒータが埋設された絶縁基板と、該絶縁基板上に形成された一対の電極と、該一対の電極を被覆するように形成された感應層と、を備えたことを特徴とする。

【 0 0 1 8 】

本発明は、素子部の構成を例示したものである。この構造であれば、製造が容易で量産に適し、しかも高い機械的強度を有するので、好適である。

(9) 請求項 9 の発明では、更に、素子温度を検出する素子温度検出手段と、前記素子温度が所定の温度範囲となるように前記ヒータを制御する温度制御手段と、を備えたことを特徴としている。

【 0 0 1 9 】

本発明では、素子温度検出手段により、素子温度（素子部の温度）を検出し、その素子温度が所定の温度範囲（アンモニアの測定に好適な温度範囲）となるように、例えばヒータに印加する電圧等を制御しているので、常に、精度良くアン

モニタ濃度を測定することができる。

【0020】

つまり、素子温度が異なるとアンモニア感度が変化するので、アンモニア感度が高い素子温度に制御することにより、アンモニア濃度を精密に測定することができる。

尚、素子温度検出手段としては、白金抵抗体又はサーミスタからなる温度センサを用いることができる。

【0021】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明のアンモニアセンサの実施の形態の例（実施例）について説明する。

（実施例）

a) まず、本実施例のアンモニアセンサの構成について説明する。尚、図1はアンモニアセンサの主要部分及びその分解した状態を示す斜視図、図2は図1のA-A断面図である。

【0022】

図1に示す様に、本実施例のアンモニアセンサ1は、アンモニア濃度に応じて抵抗（R）が変化する感ガス材料を用いた抵抗変化式のアンモニアセンサ1である。尚、交流を印加する場合には、アンモニア濃度に応じてインピーダンス（Z）が変化するので、そのインピーダンスの変化に基づいてアンモニア濃度を検出する。

【0023】

前記アンモニアセンサ1の要部を構成する素子部3は、絶縁基板5上に、以下の様に、順次各構成要素が積層されたものである。尚、各構成要素が積層された絶縁基板5をセンサ素子部材6と称し、図1ではその先端側のみを示している。

つまり、アルミナ製の絶縁基板5上には、白金を主成分とする一対のリード部7、9が配置され、各リード部7、9には、一対の櫛歯電極11、13がそれぞれ接続され、櫛歯電極11、13の上には、櫛歯電極11、13の全てを覆うように前記感ガス材料からなる感応層15が配置され、感応層15の上には、感応

層 1 5 の全てを覆うように、保護層 1 7 が配置されている。

【 0 0 2 4 】

また、図 2 に示す様に、絶縁基板 5 内には、素子部 3 を加熱するヒータ 1 9 と、測温抵抗体である温度センサ 2 1 とが配置されている。このヒータ 1 9 は主として白金からなり、温度センサ 2 1 も主として白金からなる。

前記感応層 1 5 は、厚膜印刷により形成された膜厚約 $30\ \mu\text{m}$ の多孔質の感ガス材料からなる層であり、感応層 1 5 は、耐熱性に優れた ZrO_2 を主体とし（含有量：98.5～70重量%）、少なくとも W を（W を WO_3 換算したときの含有量：1.5～30重量%）含むものである。なお、感応層 1 5 中の WO_3 及び ZrO_2 の含有量は、高周波プラズマ発光分光分析装置（IRIS Advantage ICAP、日本ジャーレルアッシュ社製）を用いて、W 及び Zr を定量し、 WO_3 及び ZrO_2 に換算して求めた。

【 0 0 2 5 】

また、少なくとも W をその表面に含有する ZrO_2 は、周囲の雰囲気のアモンニア濃度が増加すると、その抵抗（又はインピーダンス）が増加する性質を有する物質である。

前記保護層 1 7 は、カーボン等のデポジットなどが櫛歯電極 1 1、1 3 や感応層 1 5 に付着することを防止するために、厚膜印刷により形成された膜厚約 $30\ \mu\text{m}$ の層であり、主としてマグネシアアルミナスピネル（ MgAl_2O_4 ）からなる多孔質の保護膜である。

【 0 0 2 6 】

ここで、上述したセンサ素子部材 6 を組み付けたアセンブリであるアンモニアセンサ 1 の全体構成について簡単に説明する。

図 3 に示す様に、このアンモニアセンサ 1 においては、先端側（同図下方）に素子部 3 を備えたセンサ素子部材 6 は、後端側（同図上方）に取出線 3 1 が接続され、取出線 3 1 はそれぞれ電極リード 3 3 の一端に溶接されている。また、各電極リード 3 3 の他端は、それぞれ接続端子 3 5 を介してリード線 3 7 に接続されている。

【 0 0 2 7 】

前記センサ素子部材 6 は、その後端側をアルミナ製の筒状の絶縁体 39 に収容され、先端側はその絶縁体 39 から突出して露出している。詳しくは、絶縁体 39 の先端部分では、センサ素子部材 6 は絶縁体 39 に内挿されたアルミナ製の絶縁碍管 41 に嵌挿され、セメント 43 により絶縁碍管 41 に接合されている。更に、絶縁体 39 とセンサ素子部材 6 とは、滑石とガラスの混合粉末を溶融・固化した第 1 充填材層 45 及び第 2 充填材層 47 を介して固着されており、取出線 31 と電極リード 33 との接合部分は、ガラス粉末を溶融・固化したガラス層 49 により封止されている。

【0028】

前記センサ素子部材 6 の先端側は、主体金具 51 に保持された有孔のプロテクタ 53 にて保護されている。主体金具 51 と絶縁体 39 とは、板パッキン 55 及び滑石層 57 を介して嵌合している。前記絶縁体 39 には、滑石層 57 を封止するカシメリング 59 が外嵌され、カシメリング 59 には外筒 61 が外嵌され、外筒 61 にはリング 63 が外嵌され、そのリング 63 を覆うようにして主体金具 51 の端部がカシメられている。

【0029】

一方、外筒 61 の他端には、保護外筒 65 がカシメにより連結され、その保護外筒 65 に内嵌されてゴムキャップ 67 により、接続端子 35 及びリード線 37 が保持されている。

b) 次に、本実施例のアンモニアセンサ 1 (特にセンサ素子部材 6) の製造方法について説明する。

【0030】

①まず、絶縁基板 5 上に、リード部 7、9 及び櫛歯電極 11、13 を形成する。

具体的には、 Al_2O_3 からなる絶縁基板 5 上に、リード部 7、9 を形成するために、Pt 系ペーストを印刷し、 $120^{\circ}C$ にて 1 時間乾燥し、 $1400^{\circ}C$ で 1 時間焼成する。

【0031】

一方、櫛歯電極 11、13 を形成するために、櫛歯電極 11、13 の形状の開

口部を有するマスク（図示せず）を用い、リード部 7、9 の端部と櫛歯電極 11、13 の端部とを重ねる様にして、Au ペーストを印刷し、120℃にて1時間乾燥し、1000℃で1時間焼成する。

【0032】

②次に、櫛歯電極 11、13 を覆って、感応層 15 を形成する。

具体的には、オキシ硝酸ジルコニウムを H_2O に溶解させ、アンモニア水を加えてpH8に調整する。得られた水酸化ジルコニウムを吸引濾過し、洗浄する。その後、乾燥機にて、110℃で24時間乾燥後、電気炉にて、400℃で24時間焼成し、表面積の大きな ZrO_2 粉末を得る。

【0033】

一方、タングステン酸アンモニウムを H_2O に溶解させ、アンモニア水を加えて、pH10～11に調整された溶液（W溶液）を得る。

そして、前記の方法にて得られた ZrO_2 粉末とW溶液とを用い、W量と ZrO_2 量とを調整して、即ち、W量が WO_3 換算で（ WO_3 量及び ZrO_2 量の合計量を100重量%としたときに）2～40重量%の範囲の所定値となるように調整して、るつぼに入れる。その後、乾燥機にて、120℃で24時間乾燥後、電気炉にて、800℃で5時間焼成し、目的のWを含有した ZrO_2 の粉末を得る。

【0034】

次に、乳鉢に、Wを含有した ZrO_2 の粉末と有機溶剤と分散剤とを入れ、らいかい機で4時間分散混合した後、バインダーを添加し、更に4時間湿式混合を行ってスラリーとし、粘度調整を行ってペーストとする。

そして、この感ガス材料のペーストを、前記櫛歯電極 11、13 を印刷した絶縁基板 5 上にスクリーン印刷し、厚膜化する。その後、60℃で乾燥後、600℃で1時間焼き付ける。

【0035】

③次に、感応層 15 の上に、保護層 17 を形成する。

具体的には、感応層 15 の上にスピネル（ $MgAl_2O_4$ ）粉末を溶射する。

これにより、本実施例のアンモニアセンサ 1 のセンサ素子部材 6 が完成する。

c) 次に、前記アンモニアセンサ 1 の使用方法について簡単に説明する。

【 0 0 3 6 】

本実施例のアンモニアセンサ 1 は、車両（ディーゼル車）の排ガス中の NO_x を低減するシステムに用いられる。

具体的には、図 4 に示す様に、車両の排気管 7 1 に取り付けられた酸化触媒 7 3 上流側に、周知の SCR 触媒装置 7 5 が配置されており、この SCR 触媒装置 7 5 に（還元剤として）尿素を供給してアンモニアを発生させ、このアンモニアによって、排ガス中の NO_x を窒素に還元して排ガスの浄化を行う。

【 0 0 3 7 】

このとき、排ガスの還元浄化を効率よく行わせるためには、供給する尿素の量（従って発生するアンモニアの濃度）を調節することが必要であるので、SCR 触媒装置 7 5 の下流側にアンモニアセンサ 1 を配置して、SCR 触媒装置 7 5 から排出されるアンモニアの濃度を検出するのである。

【 0 0 3 8 】

つまり、アンモニアセンサ 1 により検出されるアンモニア濃度が検出限界以下の場合には、尿素の供給量を増加し、一方、アンモニア濃度が検出される場合には、その濃度応じて尿素の供給量を低減する等の制御を行うことにより、排ガスの還元浄化効率を高めることができる。

【 0 0 3 9 】

本実施例では、例えばアンモニアセンサ 1 による濃度測定を行わない期間に、アンモニアセンサ 1 の加熱クリーニングを実施して、アンモニアセンサ 1 の能力を常に高いレベルに保つ制御を行うことができる。

具体的には、内燃機関の作動中において、素子部 3 を、例えば $500 \sim 800$ °C の温度範囲、即ち、アンモニアセンサ 1 の通常の使用時の素子温度よりも高く、且つ、感応層 1 5 の焼成温度よりも低い温度の範囲にて加熱するように、ヒータ 1 9 に通電する。これにより、アンモニアセンサ 1（特に感応層 1 5）に吸着した水分や雑ガス等を十分に除去することができる。

【 0 0 4 0 】

それによって、アンモニアセンサ 1 のセンサ特性を回復させることができる。
尚、上述した NH_3 濃度の測定の制御及び加熱クリーニングの制御は、図示し

ない電子制御装置（例えばマイクロコンピュータ）により実施される。

d) 実験例

次に、本実施例の効果を確認するために行った実験例 1～4 について説明するが、まず、各実験例で用いる試料や実験装置等について説明する。

【0041】

①アンモニアセンサ

前記実施例の製造方法によって、Wを原料組成においてWO₃換算で10重量%添加した感応層（分析値は7.02重量%）を備えたアンモニアセンサを製造するとともに、感応層におけるNH₃-TPD（NH₃昇温脱離）測定を行った。

【0042】

前記TPD測定によって得られたデータを図5に示すが、山形状のグラフ（NH₃昇温脱離曲線）から見積もったピークエンドの温度（即ちT）は、410℃であった。尚、ピークエンドの温度Tは、酸強度（NH₃の吸着の強さ）を示すが、その値は、実験条件、例えば試料の量に依存し、物質固有の絶対値ではない。

【0043】

②評価装置（ガス測定装置）

後述する実験例 1～4 に使用する評価装置として、モデルガス発生装置を使用し、下記の測定条件のいずれかを採用して、それぞれ測定を行った。

測定条件

ガス温 : 280℃ (300℃、400℃)

素子温 : 350℃ (250℃～550℃)

ガス組成: O₂: 10重量%、CO₂: 5重量%、H₂O: 5重量%

NH₃: 0～200ppm、残部はN₂

妨害ガス: NO、CO、C₃H₆、H₂、NO₂: 各100ppm、

そして、前記評価装置では、評価装置におけるガス流中に、実験に用いるアンモニアセンサを配置し、所定電圧（2V）にて所定の周波数（400Hz）の交流電圧を、アンモニアセンサの両電極のリード部間に印加し、その際に両電極間に流れる電流値から、アンモニアセンサ（従って感応層）のインピーダンスを測

定した。

【 0 0 4 4 】

また、 $\text{NH}_3 = 0 \text{ ppm}$ のときのインピーダンスを Z_{base} 、 NH_3 を混入したときのインピーダンスを Z_{NH_3} とし、そのインピーダンスの変化の割合 $\Delta Z = Z_{\text{NH}_3} / Z_{\text{base}}$ を、 NH_3 の感度とした。

以下、各実験例について、具体的に説明する。

(実験例 1)

本実験例は、センサ出力に対する W の添加量の影響を調べたものである。

【 0 0 4 5 】

本実験例では、 W / ZrO_2 を感応層とする本発明例のアンモニアセンサとして、 W を WO_3 換算の原料組成で 5 重量%添加した（感応層の分析値は WO_3 換算で 3.33 重量%）アンモニアセンサと、 W を WO_3 換算の原料組成で 10 重量%添加した（感応層の分析値は WO_3 換算で 7.02 重量%）アンモニアセンサとを製造した。また、比較例として、 W を添加しないアンモニアセンサを製造した。

【 0 0 4 6 】

そして、評価装置に各アンモニアセンサを取り付け、ガス温：280℃、素子温：350℃の条件で、評価装置に、 NH_3 濃度、0、5、20、50、100、200 ppmのガスを供給し、その際の各アンモニアセンサのインピーダンス（ Z ）を求めた。その結果を、図 6 及び図 7 に記す。

【 0 0 4 7 】

この図 6 及び図 7 から明らかな様に、 W を添加した本発明例のアンモニアセンサは、各濃度のアンモニアに対して明瞭な感度を示すことが分かる。それに対して、 W を添加しない比較例のアンモニアセンサは、各濃度のアンモニアに対して感度がなく好ましくない。

【 0 0 4 8 】

但し、 W が原料組成の WO_3 換算で 2 重量%未満の場合には高い感度が得られず、また、 W の添加量が多すぎると過剰の WO_3 が存在し、感度に悪影響を与えることもあるので、 ZrO_2 粒子の表面を覆い尽くす以上添加する必要はなく、

W添加量は原料組成において WO_3 換算で2～40重量%の範囲、従って感応層の製品組成としては1.5～30重量%の範囲が好適である。

(実験例2)

本実験例は、妨害ガスの影響を調べたものである。

【0049】

尚、以下の実験例では、本発明例として、原料組成においてWを WO_3 換算で10重量%添加したアンモニアセンサを用いた例を挙げる。

本実験例では、ガス温：280℃、素子温：350℃の条件で、評価装置に、 NH_3 濃度が100ppmのガスを供給し、また、妨害ガス（雑ガス）として、 C_3H_6 、 NO 、 NO_2 、 H_2 、 CO を、それぞれ100ppm導入し、その際のアンモニアセンサの感度を測定した。その結果を、図8に示す。

【0050】

図8から明らかな様に、本発明例のアンモニアセンサは、 NH_3 のみに高い感度を示し、その他の妨害ガスの場合には、殆ど感度が無く、選択性に優れていることが分かる。

尚、感度が負方向に発現しているガスは、ガスの導入によって、抵抗が上昇したことを示している。

(実験例3)

本実験例は、Pt抵抗体による温度制御を調べたものである。

【0051】

本実験例では、素子温を一定にするために、Pt抵抗体（即ち測温抵抗体である温度センサ）を用いて制御（素子温制御）を行った。

つまり、評価装置に、ガス温が300℃、400℃で、 NH_3 濃度が、0、5、20、50、100、200ppmのガスを供給するとともに、素子温制御を実施しない場合と、同様なガス条件で、素子温制御（400℃に制御）を実施する場合とにおいて、そのときのインピーダンス（Z）を求めた。その結果を、図9の素子温制御無しガス温依存性のグラフと、図10の素子温制御有りガス温依存性のグラフに示す。

【0052】

この図 9 及び図 10 から明らかな様に、Pt 抵抗体を用いて素子温制御を行うことにより、異なるガス温中でも素子温度を一定に保つことができ、それによって、NH₃感度の温度依存性を低減できることが分かる。一方、素子温制御を実施しない場合には、温度依存性が大きく好ましくない。

(実験例 4)

本実験例は、酸強度による素子温の規定について調べたものである。

【0053】

酸強度は、TPDの脱離温度から容易に見積もることができる。つまり、脱離温度（特にピークエンド：図 5 参照）が高温側にあるものほど、NH₃が吸着後脱離し難く酸強度が強いことが分かる。

但し、昇温脱離曲線は、実験条件、例えば試料の量にも影響を受けるため、必ずしも物質固有の値を示すものではないが、酸特性、即ち、酸の量（その積分面積から）及び強度（そのピークエンドの値から）を、簡便に見積もることができる。

【0054】

本実験例では、酸強度と応答性との関係を示すために、高温側のピークエンドが、410℃のアンモニアセンサで実験を行った。

ここでは、ガス温度：280℃にて、素子温を250～550℃まで50℃ごとに振り、NH₃濃度を0～200ppmの範囲で、所定時間（200秒）毎に、0、5、20、50、100、200、0ppmと階段状に変化させ、そのときのインピーダンス（Z）を求めた。その結果を、図 11 の各素子温におけるNH₃ガス応答性のグラフに示す。

【0055】

前記図 11 から明らかな様に、素子温が300℃未満では、NH₃の吸着性が強すぎて、応答性が大きく低下し、一方、550℃以上では、NH₃の吸着性が弱すぎて、感度が消失することが分かる。

尚、本発明は前記実施例になんら限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において種々の態様で実施しうることはいうまでもない。

【0056】

例えばヒータの位置については、素子部と一体ではなく別体としてもよい。

また、センサ使用時の素子温度よりも高く、且つ、感応層の焼成温度よりも低い温度で、感応層の加熱クリーニングを行ってもよい。この加熱クリーニング（例えば 6 0 0 ℃で 2 時間の加熱）を行うことにより、例えば大気中での長期保管によって、 H_2O 等の吸着などの影響でセンサ特性が劣化した場合に、センサ特性を回復させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 実施例のアンモニアセンサの素子部の全体及び分解した状態を示す説明図である。

【図 2】 素子部の図 1 における A - A 断面図である。

【図 3】 アンモニアセンサの全体構成を破断して示す説明図である。

【図 4】 アンモニアセンサの使用方法を示す説明図である。

【図 5】 感応層の NH_3 -TPD を示すグラフである。

【図 6】 実験例 1 の W の添加量 (WO_3 換算) 及び NH_3 濃度に対するインピーダンスの変化を示すグラフである。

【図 7】 実験例 1 の W の添加量 (WO_3 換算) 及び NH_3 濃度に対するインピーダンスの変化を示すグラフである。

【図 8】 実験例 2 のアンモニアセンサの NH_3 及び妨害ガスに対する感度を示すグラフである。

【図 9】 実験例 3 の素子温制御無しの場合のガス温依存性を示すグラフである。

【図 1 0】 実験例 3 の素子温制御有りの場合のガス温依存性を示すグラフである。

【図 1 1】 実験例 4 の各素子温における NH_3 ガス応答性を示すグラフである。

【符号の説明】

1 … アンモニアセンサ

3 … 素子部

5 … 絶縁基板

7、9…リード部

1 1、1 3…櫛歯電極

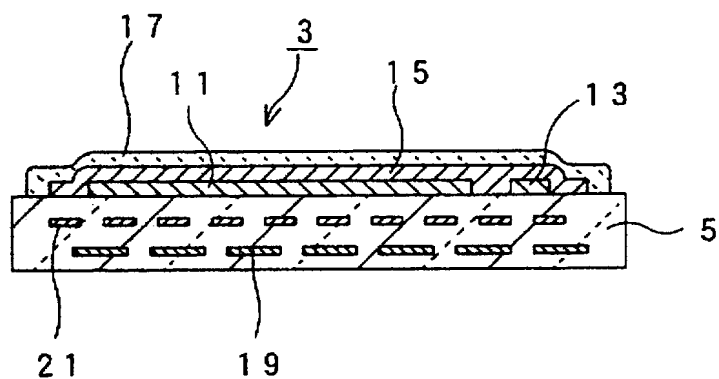
1 5…感応層

1 7…保護層

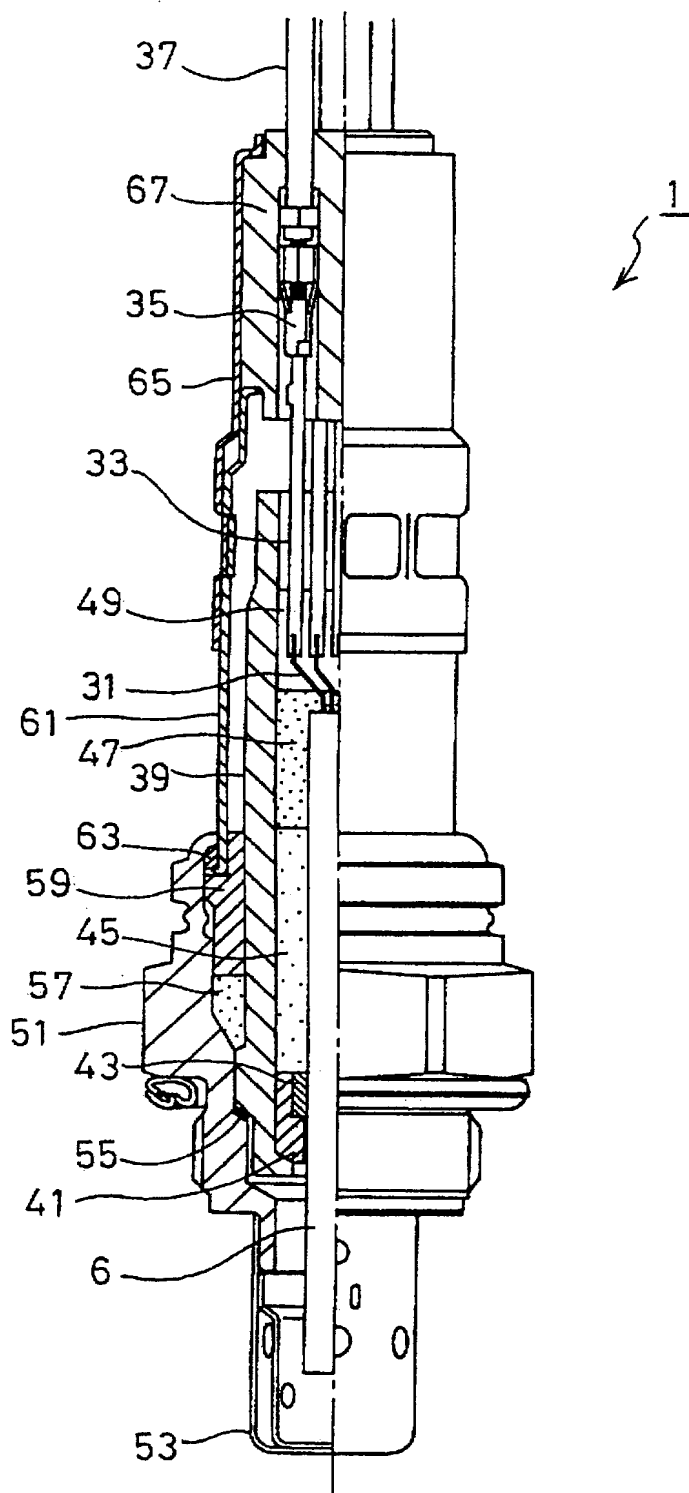
1 9…ヒータ

2 1…温度センサ

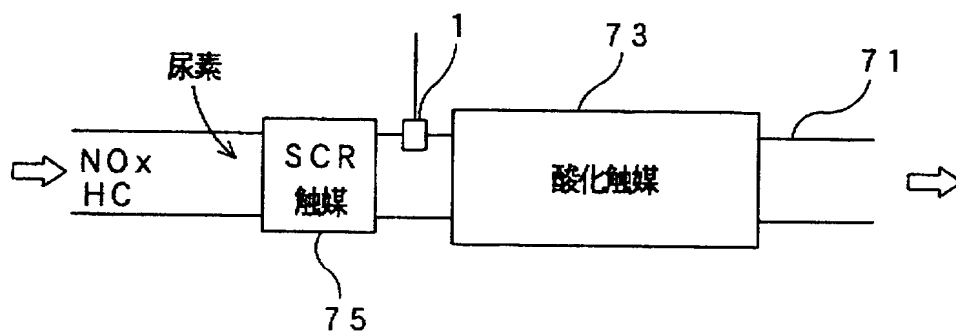
【図 2】



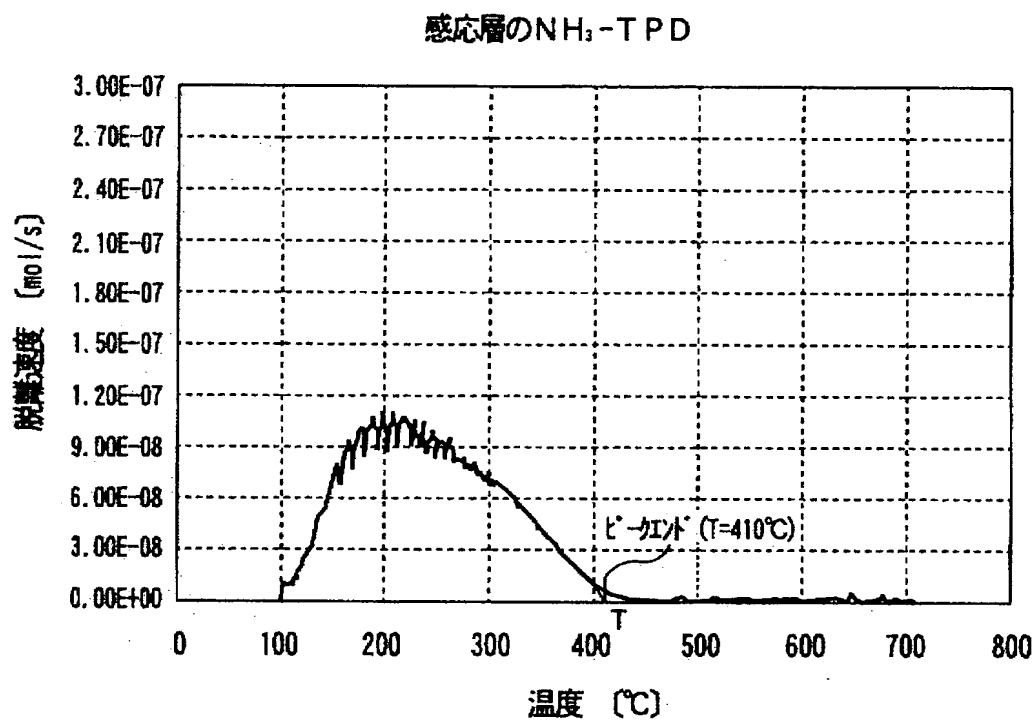
【図 3】



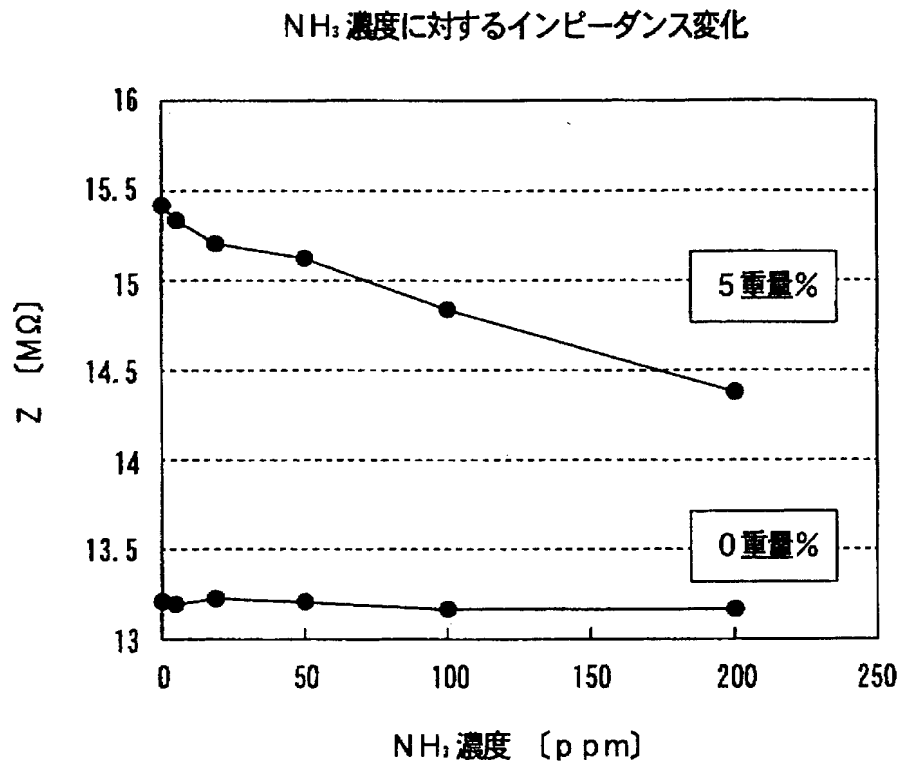
【図 4】



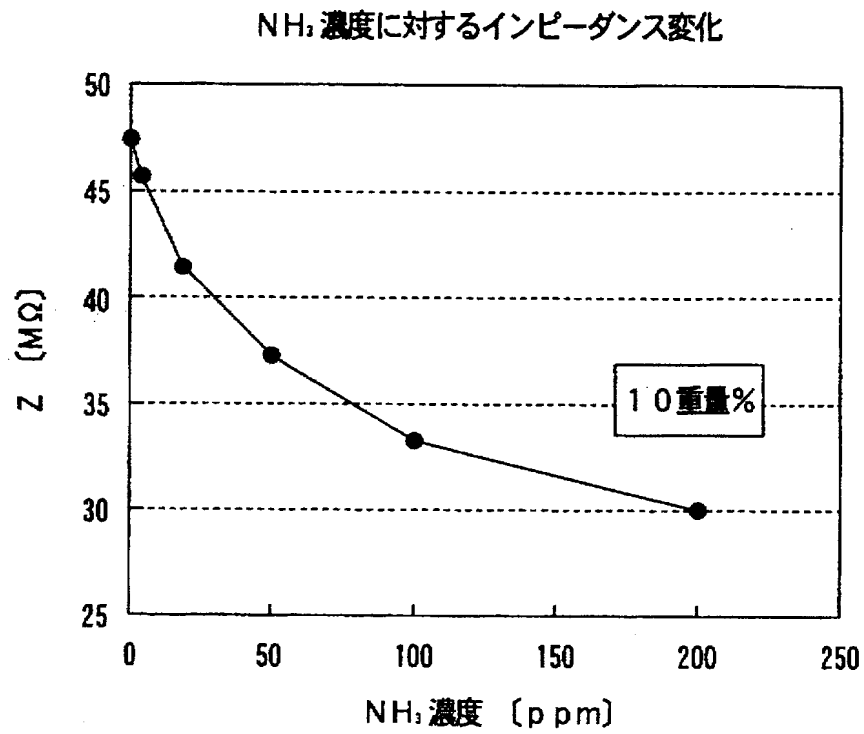
【図 5】



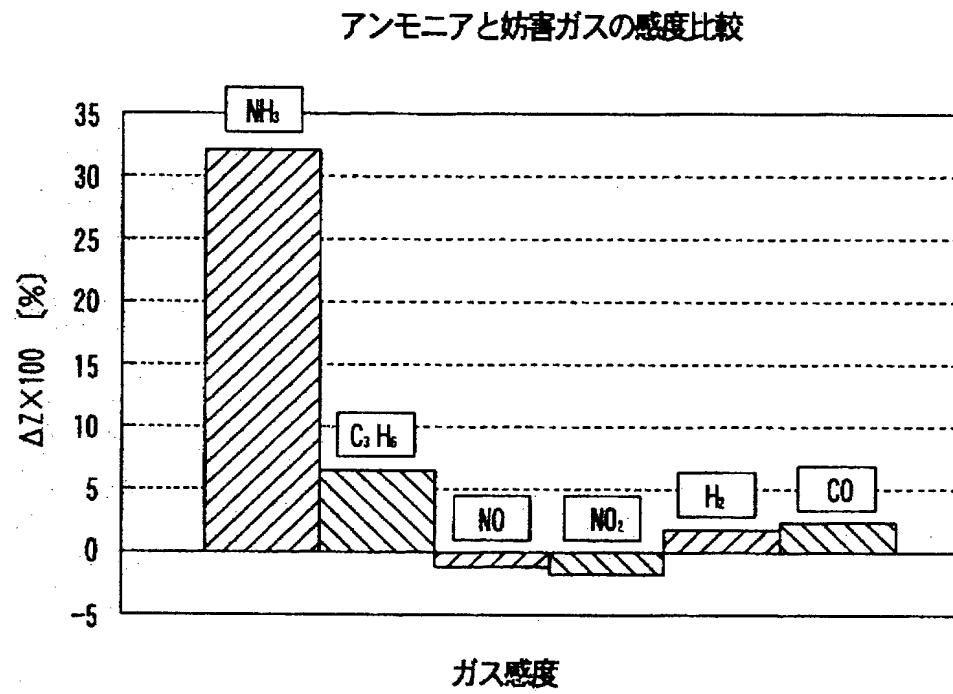
【図 6】



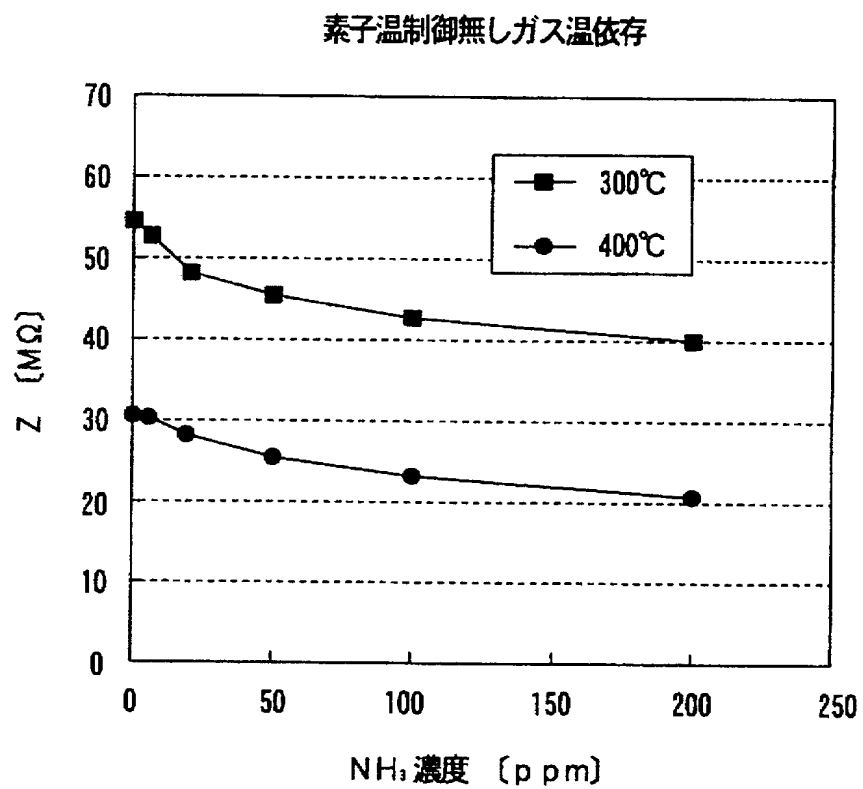
【図 7】



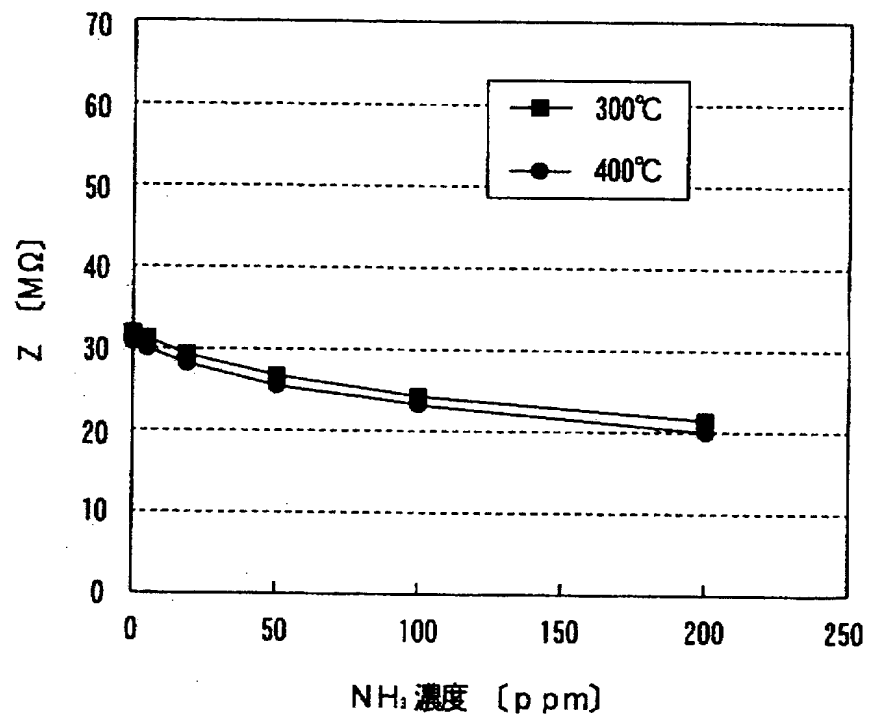
【図 8】



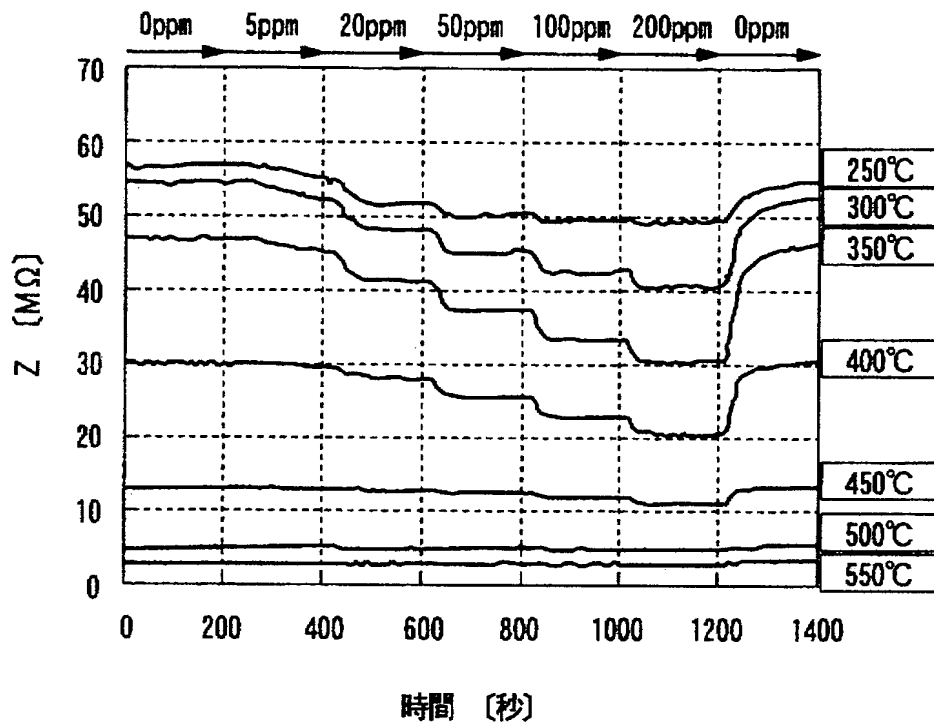
【図 9】



【図 10】



【図 11】

各素子温におけるNH₃ ガス応答性

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 感度が大きく、選択性が高く、耐熱性に優れたアンモニアセンサを提供すること。

【解決手段】 アンモニアセンサ（１）は、絶縁基板（５）上にリード部（７）、（９）が配置され、各リード部（７）、（９）には一対の櫛歯電極（１１）、（１３）が接続され、櫛歯電極（１１）、（１３）の上には、感応層（１５）が配置され、感応層（１５）の上には、保護層（１７）が配置されている。特に、この感応層（１５）は、 ZrO_2 を主体とし、少なくともWを原料組成において WO_3 換算で２～４０重量％の範囲で添加した感ガス材料から構成されている。

【選択図】 図１

特願 2 0 0 2 - 2 7 9 6 8 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 5 4 7]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

愛知県名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号

氏 名

日本特殊陶業株式会社